

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-311258

(43)Date of publication of application : 22.11.1993

(51)Int.Cl.

C22B 7/00

C22B 11/00

C22B 61/00

(21)Application number : 04-090202

(71)Applicant : NIKKO KINZOKU KK

(22)Date of filing : 16.03.1992

(72)Inventor : OTO SHUICHI

(54) WET PROCESS TREATMENT OF COPPER ELECTROLYZING ANODE SLIME

(57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently recover the valuable matter, such as Ag, and to return the soln. after the treatment directly to an electrolysis stage by using an oxygen-enriched gas and specifying a leaching temp., oxygen partial pressure, free sulfuric acid concn. and slurry concn.

CONSTITUTION: Valuable matter is recovered by a wet process from the anode slime produced from a copper electrolytic refining stage. The anode slime is put into an autoclave and is subjected to the leaching treatment under the conditions of $\geq 180^{\circ}\text{C}$ liquid temp., $\leq 200\text{g/l}$ slurry concn. and pressurization with the oxygen-enriched gas of $\geq 5\text{kg/cm}^2$ oxygen partial pressure in a sulfuric acid soln. of 100 to 200g/l free sulfuric acid concn. Since the decopperized slime after the leaching contains unleached Ag at a high level, the Ag is recovered by treating the slime with an ordinary method. Se, Te, etc., are recovered at a high yield from the inside of the liquid after the desilvering. The copper sulfate soln. after the treatment is returned directly to the electrolyzing stage.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.02.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

16.06.1998

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-311258

(43)公開日 平成5年(1993)11月22日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 2 2 B 7/00
11/00
61/00

H

C 2 2 B 11/ 04

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号

特願平4-90202

(22)出願日

平成4年(1992)3月16日

(71)出願人 592258063

日鉱金属株式会社

東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

(72)発明者 大戸 修一

大分県北海部郡佐賀関町大字関3の3382番

地日本鉱業株式会社佐賀関製錬所内

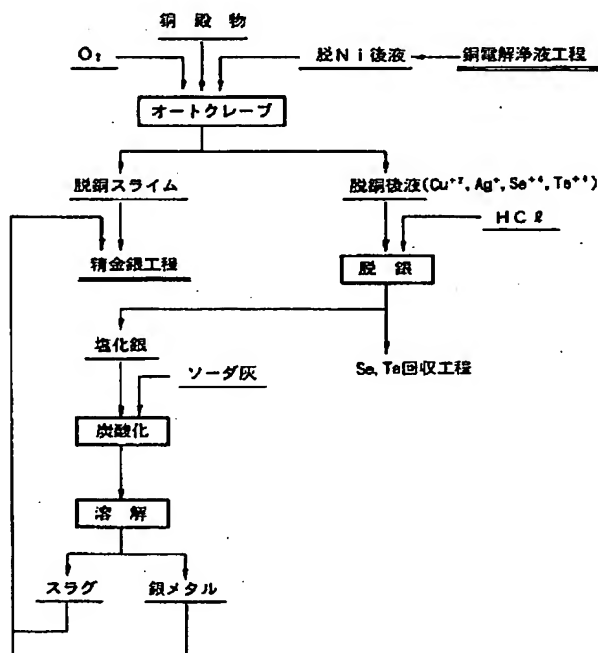
(74)代理人 弁理士 村井 卓雄

(54)【発明の名称】 銅電解アノードスライムの湿式処理方法

(57)【要約】

【目的】 銅電解のアノードスライムから湿式によりAgを浸出する際に、付随するSe、Teの浸出率を高めるとともに、浸出液を銅電解工程に戻す。

【構成】 アノードスライムを、遊離硫酸濃度が100～200g/Lの硫酸酸性溶液中で液温が180℃以上、かつスラリー濃度が200g/L以下、酸素分圧5kg/cm²以上の酸素富化ガスによる加圧条件下でかつ浸出処理して浸出液を得る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 銅電解アノードスライムの湿式処理による有価物回収方法において、アノードスライムを、遊離硫酸濃度が100～200 g/Lの硫酸酸性溶液中で液温が180℃以上、スラリー濃度が200 g/L以下でかつ酸素分圧5 kg/cm²以上の酸素富化ガス加圧条件下で浸出処理することを特徴とする銅電解アノードスライムの湿式処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、銅電解精製工程より産出するアノードスライムの湿式処理方法に関するものであり、さらに詳しく述べるならば湿式法により有価物である銀、セレン及びテルルを回収する方法に関するものである。このアノードスライムは有価物としてAg, Se, Te, Au, Ptなどを含むが、これらの有価物を回収するために一般に乾式法が行われている。

【0002】

【従来の技術】 従来、上記有価物を含むアノードスライムからSe, Teを分離する精製法として、アノードスライムを硫酸化焙焼もしくは酸化焙焼しSeをSeO₂として昇華分離して、得られた焙焼燐物を還元溶解後ソーダ処理し、Teをソーダからみ(Na₂TeO₃)として分離する方法が行われていた。しかしながら、この方法では有価物の回収率が50wt%程度と低く、しかもSeO₂, SO₂などの有害ガスの発生が避けられない。

【0003】 一方、アノードスライムから有価物を湿式法で回収する方法も公知であり、それによると、アノードスライムをH₂SO₄, FeSO₄などを添加した溶液中でオートクレーブにより浸出する(日本鉱業会誌、Vol. 84, No. 963 (1968. 7)、第846～851頁、参照)。ここで硫酸鉄は、硫酸に対して不溶性のNiをアノードスライムからCuとともに溶解させるための酸化剤であり、不溶性Niが分銀工程で多量のAu, Agを含んだ半製品となることを避けるものである。また、オートクレーブ浸出液からHCl添加により分離したAgClをHCl酸性溶液中でFe置換しAgメタルとする。

【0004】 さらに上記方法ではオートクレーブ浸出液には塩酸を添加して塩化銀を沈殿せしめ、溶解しているSeはSO₂ガスを吹き込んで還元し粗セレンとして回収する。

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記の公知の有価物湿式回収方法では鉄イオンをアノードスライムの溶解液に添加することにより、Ag, Se, Teなどの有価物を固形分として回収後の濾液(例えば、Cu 50 g/L, As 7 g/L, 遊離H₂SO₄ 100 g/Lを含む)がFe²⁺, Na等を含むことになり、濾液を電解工程にそのまま戻すことができず、鉄などの

除去工程が必要になるために、工程が複雑になり経済性が低い。

【0005】 またこの公知の方法では、オートクレーブ浸出液から分離したAgClをHCl酸性溶液中でFe置換するための反応槽の材質が問題になり、そのためのコストが問題となる。さらに、公知の方法では、Seの浸出効率が80～89wt%と低いという問題がある。Teの浸出率は70～80wt%と低く、やはり同様の問題がある。

10 【0006】 したがって、本発明は有価物回収後の濾液をそのまま電解工程にもどすことができ、かつSe, Teなどの浸出率が高く、槽の材質の耐食性の要求が高くないとの特徴をもつオートクレーブによる銅電解アノードスライム処理法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、アノードスライムからの有価物回収方法を種々検討を重ねた結果、Ag, Se, Teの回収方法としては、アノードスライムを、硫酸酸性溶液中で液温が180℃以上、遊離硫酸濃度が100～200 g/L, スラリー濃度が200 g/L以下、かつ酸素分圧5 kg/cm²以上の酸素富化ガスによる加圧条件下で浸出処理することを特徴とする方法の発明を完成した。

【0008】 アノードスライムは銅電解工程から産出するものであって、その組成は一般にCu: 20～30wt%, As: 2～5wt%, Te: 1～5wt%, Se: 5～15wt%, Ag: 10～20wt%, Au: 0.5～2wt%, Pb: 5～10wt%である。

【0009】 上記組成範囲内のアノードスライムを下記条件でオートクレーブ浸出した結果を図2を参照して説明する。

スラリー濃度: 50 g/L

H₂SO₄濃度: 200 g/L

酸素分圧: 5 kg/cm²

回転数: 800 rpm

加熱温度(加圧酸素浸出温度): 80～250℃

【0010】 図2には、加圧酸素浸出温度に対する各成分の浸出率が示されている。同図より加圧浸出温度が180℃となると、有価成分、特にSe, Agの浸出率が急激に高くなることがわかる。この結果より本発明においては加圧浸出温度を180℃以上に限定した。

【0011】 また、オートクレーブの加圧ガスを空気とすると圧力が高くなるとともに、浸出率が高くなる傾向はあるものの、Se, Te, Agの浸出率が低い。これに対して加圧ガスとして酸素富化ガスを使用し、酸素分圧を5 kg/cm²とすることにより、浸出率をCu: 99wt%以上、Ag: 85wt%以上、Se: 95wt%以上、Te: 85wt%以上として浸出することが可能になる。酸素富化率は25体積%以上が好ましい。

【0012】 オートクレーブ浸出に使用される硫酸酸性

溶液の濃度が100g/L未満であると、浸出された Se^{4+} 、 Te^{4+} 、 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 As^{5+} などが加水分解して CuSeO_3 、 CuTeO_3 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 TeO_2 、 $\text{Cu}(\text{AsO}_3)_2$ などを生成し、これらの加水分解生成物が有価物の浸出を妨害する。一方濃度が200g/Lを超えるとアノードスライム中のFe、Cu、Asなどの有価物の浸出率が共通イオン効果により低下する。硫酸としては銅電解浄液段階からの脱Ni後液を使用することができるが、そのNi濃度は20g/L以下であることが好ましい。Ni濃度は20g/Lより高くなると、共通イオン(SO_4^{2-} 、 H^+)の効果により、有価物の浸出率が低下するためである。

【0013】さらにオートクレープ中のスラリー濃度が200g/Lより高くなると、Ag、Cu、Asなどの浸出率が溶解度の面から低下し、浸出後液からの有価物回収が困難になる。

【0014】以上の浸出後のスライム（「脱銅スライム」と言われる）は未浸出のAuを高濃度に含有するので、通常の精金銀工程にて処理し、これらの有価物を回収する。

【0015】オートクレープ浸出により得られた脱銅後液にHClを添加する脱銀工程では塩化銀が得られる。浸出液に塩素イオンを好ましくは化学当量の1.05倍以上添加して Ag^+ を AgCl として固定し脱銀する。塩素イオンとの接触はHCl水溶液を付加する。あるいは Cl_2 と SO_2 を同時に吹込むことにより行う。これは還元後直ちに塩化したいためである。塩素イオンの添加量はAgの1kg当たり0.34~0.36kgが、チオ硫酸ナトリウム溶液は10~20wt%の濃度が、それぞれ好ましい。Agの電解採取条件は通常のものである。

【0016】上記の方法により脱銀後液中の Cl^- 濃度は30mg/l以下に抑制することができる。その後の固液分離後得られる固形分（塩化銀）をチオ硫酸ナトリウム溶液で溶解し、得られる溶液から銀を電解採取する。塩化銀70gを200g/L- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液1Lにリバルブし、約60分間常温下で攪拌した結果、塩化銀がほぼ完全に溶解し、次の組成を示す銀溶解液が得られる。

Ag: 51.6 g/L
Sb: 0.10 g/L
As: 0.01 g/L

(表1)

| 実 験 内 容 | 条 件 | | | 浸出 液量 | 浸 出 率 (w t %) | | | | | |
|------------|-----------------|------|-----|----------|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 遊離スラリー 酸 濃 度 | | | | S e | T e | A g | C u | A s | P b |
| | | | | | | | | | | |
| | g / L | wt % | L | | | | | | | |
| 比 較 例 | 1 | 50 | 50 | 10.6 | 70 | 80 | 85 | 80 | 90 | 0.3 |
| | 2 | 50 | 100 | 10.5 | 50 | 65 | 66 | 70 | 75 | 0.2 |
| | 3 | 50 | 200 | 10.4 | 42 | 35 | 41 | 62 | 53 | 0.1 |

【0017】銀-チオ硫酸ナトリウム溶液から通常の銀電解採取により効率よく電着銀を回収することができる。電解条件及び電解成績は例えば以下のとおりである。

電解条件

陰極: ステンレス (SUS316)

電流密度: 100A/m²

極間 (電極面間) 距離: 50mm

電解液温度: 25~28℃

液循環量: 200cc/min (電解液量-4L)

電解成績

電流効率: 85%

電解電圧: 2~3V (平均)

電着銀品位: 99wt%以上

【0018】あるいは固形分とソーダ灰と混合して炭酸化し、炭酸銀を加熱分解し、銀メタルとしてその他の有価分から分離・回収することができる。ソーダ灰と混合による炭酸化は700~1100℃で行うことが好ましい。精金銀工程にて銀を分離・精製する。

【0019】

【作用】以上説明したように、オートクレープ浸出温度の特定、酸素富化ガスの使用、ならびに酸素分圧、遊離酸素濃度及びスラリー濃度の特定により有価分を高い浸出率でオートクレープ浸出することができる。また、Agの回収はAgClを経て電解あるいはソーダ処理によるので、処理溶液のpHを過度に低くすることがなく効率よく回収できる。

【0020】

【実施例】以下本発明の実施例を図1のフローシートにより説明する。

【0021】銅電解のアノードスライム（銅殿物）は組成がCu: 25.4wt%、As: 4.3wt%、Te: 3.1wt%、Se: 11.6wt%、Ag: 18.4wt%、Au: 1.54wt%、Pb: 6.3wt%であり、以下これが1kgであることを前提として処理液等の物量を説明する。SUS316製オートクレープ内に、前記銅殿物1kgとともに銅電解浄液工程からの脱Ni後液（遊離 H_2SO_4 : 200g/L、Ni: 8.5g/L含有）10Lを入れ、190℃に加熱した10kg/cm²に酸素分圧を設定し加圧して浸出を行った。この結果を表1に示す。

【0022】

| | | | | | | | | | | |
|---|-----|-----|-----|------|------|----|----|----|----|--------|
| | | 5 | | | | | | 6 | | |
| | | 4 | 100 | 50 | 10.6 | 93 | 92 | 93 | 95 | 95 0.2 |
| 本 | | 5 | 100 | 100 | 10.5 | 80 | 87 | 60 | 85 | 90 0.1 |
| 発 | | 6 | 100 | 200 | 10.4 | 60 | 80 | 50 | 80 | 85 0.1 |
| | | 7 | 200 | 50 | 10.6 | 99 | 90 | 91 | 99 | 98 0.2 |
| 明 | | 8 | 200 | 100 | 10.5 | 95 | 85 | 85 | 97 | 95 0.1 |
| | | 9 | 200 | 200 | 10.4 | 90 | 77 | 75 | 95 | 93 0.1 |
| 比 | 1 0 | 300 | 50 | 10.6 | 95 | 75 | 80 | 99 | 97 | 0.1 |
| 較 | 1 1 | 300 | 100 | 10.5 | 90 | 60 | 70 | 95 | 93 | 0.0 |
| 例 | 1 2 | 300 | 200 | 10.4 | 85 | 30 | 50 | 90 | 90 | 0.0 |

【0023】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によりアノードスライムからの銀の回収が湿式法で可能になり、また以下のような利点がもたらされた。

(イ) Ag, Se, Teを除去した後の硫酸銅溶液を直接銅電解工程に戻すことができるので、処理効率が高くなりかつ使用原料を削減することができる。

(ロ) また、オートクレープ浸出液に Se, Teが高収率で回収される。

10

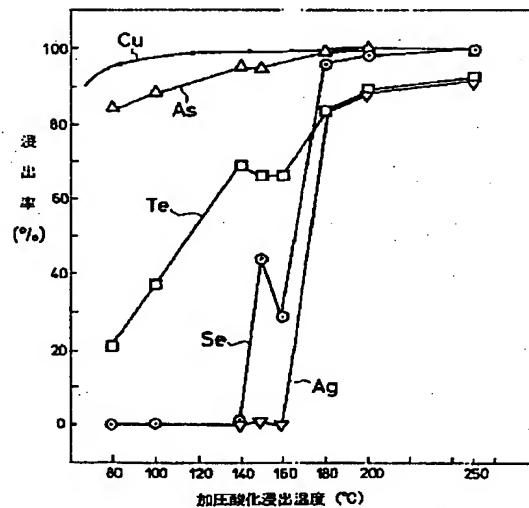
(ハ) 処理の連続化・自動化が容易であるため、金銀が分離・精製工程に停滞する日数が大幅に短縮され、しかも省力化が可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明法の一実施例を示すフローチャートである。

【図2】加圧酸化浸出温度と浸出率の関係を示すグラフである。

【図2】



【図1】

